

da eine η^2 -Koordination an der Dreifachbindung und die zusätzliche Koordination von Metallionen an den Schwefel-donoren eine einfache Verknüpfung von Werner-Komplexen mit metallorganischen Komplexbausteinen ermöglicht. Beide Bindungsoptionen sind getrennt mit Alkinthiolaten^[1] und Acetylendisulfiden^[2] bereits beschrieben worden. Das Zusammenspiel beider Bindungsmöglichkeiten in einem Dime-tallkomplex mit Acetylendithiolat wirft jedoch die Frage auf, ob die Abwinkelung der Schwefelsubstituenten durch die Koordination der Dreifachbindung an ein Metallion ausrei-chend flexibel ist, um eine chelatartige Koordination beider Thiolat-Donoren an ein zweites Metallzentrum zu gestatten. Wir berichten hier über eine solche $\mu\text{-}\eta^2\text{-}C,C'\text{-}\eta^2\text{-}S,S'$ -Bindung von Acetylendithiolat.

Wir führten den Acetylendithiolat-Liganden kontrolliert in Metallkomplexe ein, indem wir zunächst stabile Alkin-komplexe mit Bis(benzylthio)acetylen synthetisierten und nachfolgend die Benzylgruppen im Komplex reduktiv ent-fernten. Über die Abspaltung einer Benzylgruppe am katio-nischen Komplex $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-}(\text{BnS})\text{CC}(\text{SBn})\}]^+$ (Tp' = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat, Bn = Benzyl) unter Bildung des neutralen Thioalkin-Komplexes $[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-}(\text{BnS})\text{CC}(\text{S})\}]$ (**1**) haben wir bereits berichtet.^[3] Nun haben wir gefunden, dass sich unter Erhalt der Komplextopologie die zweite Benzylgruppe ebenfalls entfernen lässt (Schema 1). Die Reaktion von **1** mit einem Äquivalent C_8K in THF bei -78°C führt zur Bildung einer intensiv violetten Lösung. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine braune Lösung, aus der wir $\text{K}[\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\{\eta^2\text{-}(\text{S})\text{CC}(\text{S})\}]$ (**K-2**) ausfällen konnten.

Die Identität von **K-2** wird durch ESI-Massenspektro-metrie, IR-Spektroskopie und, im Besonderen, ^{13}C -NMR-Spektroskopie belegt. Die CO-Valenzschwingungen sind in **K-2**

Koordinationschemie

DOI: 10.1002/ange.200502489

Kann Acetylendithiolat als vierzähniger Brückenligand wirken?**

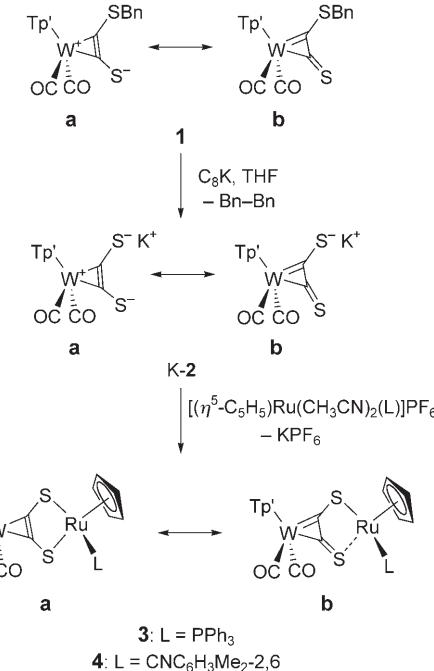
Wolfram W. Seidel,* Markus Schaffrath und Tania Pape

Acetylendithiolat ist ein kleiner, faszinierender Brückenli-gand. Die Koordinationschemie des vieratomigen Dianions, das sowohl potenziell vierzähnig als auch ambident ist, wurde bisher nicht untersucht. Diese Lücke ist deshalb erstaunlich,

[*] Dr. W. W. Seidel, Dipl.-Chem. M. Schaffrath, T. Pape
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 36, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3108
E-mail: seidelww@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SE 890/2-3) gefördert. W.W.S. dankt Prof. F. E. Hahn für die großzügige Unterstützung, Dr. K. Bergander für die temperaturab-hängigen NMR-Messungen und Dr. E. Bill (MPI Mülheim) für die Aufnahme des EPR-Spektrums.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Synthese von **K-2**, **3** und **4**.

2 gegenüber **1** um 34 und 25 cm⁻¹ zu niedrigerer Energie verschoben. Die C_s -Symmetrie von **K-2** spiegelt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum wider, wobei die beiden Alkinsignale aufgrund der Rotation des Alkins am Metall^[4] erst bei -60°C zu beobachten sind. Die große Verschiebungsdifferenz (291 gegenüber 252 ppm) und die starke Tieffeldverschiebung einer der Resonanzen im Vergleich zu Referenzwerten für Wolfram(II)-Vierelektronendonor-Alkin-Komplexe (180–240 ppm^[4]) weisen auf den Beitrag der Resonanzstruktur **K-2b** mit einer Thioxeto-Funktion hin.

Um die entscheidende Frage zu klären, ob **2**⁻ vorrangig als ein- oder zweizähniger Schwefelligand wirkt, haben wir **K-2** sowohl mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ als auch mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)$ umgesetzt. Überraschenderweise lieferten beide Reaktionen das gleiche blaue, neutrale Produkt **3**, das durch ein Singulett bei 55 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisiert wird und CO-Streckschwingungen bei etwas höheren Wellenzahlen als **K-2** zeigt. Die Bestimmung der Molekülstruktur von **3** ergab, dass beide Schwefel-Donoren des Acetylendithiolats in $[\{\text{Tp}'\text{W}(\text{CO})_2\}(\text{C}_2\text{S}_2)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)\}]$ (**3**) chelatisierend an das Rutheniumatom koordiniert sind, während die Alkin-Einheit durch die η^2 -Koordination am Wolfram stabilisiert wird (Abbildung 1).^[5]

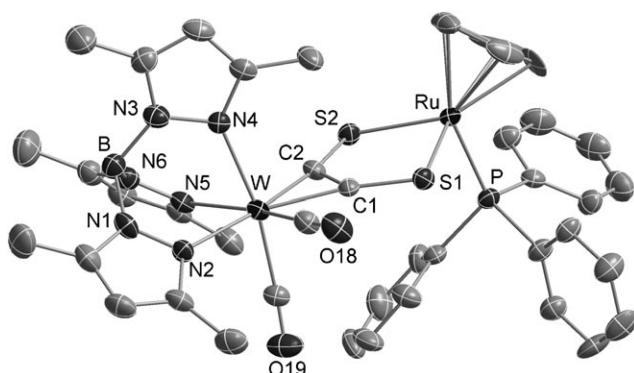


Abbildung 1. Struktur von **3** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W-C1 2.066(7), W-C2 2.049(6), C1-C2 1.391(9), C1-S1 1.665(7), C2-S2 1.677(7), Ru-S1 2.396(2), Ru-S2 2.369(2); C1-C2-S2 119.5(5), C2-C1-S1 127.5(5), S1-Ru-S2 85.5(1), Ru-S1-C1 101.3(2), Ru-S2-C2 105.2(2).

Die C1-C2-Bindung ist mit 1.391(9) Å deutlich aufgeweitet. Die Bindungswinkel C1-C2-S2 und C2-C1-S1 betragen 119.5° bzw. 127.5°, womit sie dem Idealwert von 120° für sp^2 -Kohlenstoffatome nahe kommen. Diese bemerkenswerte Abwinkelung der Schwefelsubstituenten am koordinierten Alkin ist die Folge eines starken Chelateffekts, denn in Alkinkomplexen mit freien Substituenten werden deutlich größere Winkel gefunden: So betragen in **1** die entsprechenden C-C-S-Winkel 144.9° und 132.5°.^[3] Die Planarität des fünfgliedrigen Chelatringes mit einem spitzen S1-Ru-S2-Winkel (85.5°) wird an der Winkelsumme von 539° deutlich. Wie stark die Tendenz zur Bildung des Ru-S-C-C-S-Chelatringes ist, lässt sich daran ablesen, dass sogar ein Phosphan in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ substituiert wird. Die Abstände W-C1 und W-C2 sind im Rahmen der Fehlergrenzen ebenso gleich

wie C1-S1 und C2-S2, was der Resonanzstruktur **3a** entspricht. Auf einen Beitrag der Resonanzstruktur **3b** weisen jedoch der verglichen mit C1-C2-S2 auffällig größere C2-C1-S1-Winkel und der Unterschied in den Ru-S1- und Ru-S2-Bindungslängen hin (2.396(2) Å bzw. 2.369(2) Å).

Das Auftreten von jeweils zwei ^{13}C -NMR-Resonanzen für die CO-Liganden und für die Alkin-Kohlenstoffatome in Lösung bei -60°C lässt sich durch die, auch im festen Zustand gefundene, parallele Ausrichtung eines CO-Liganden mit dem C1-C2-Vektor erklären. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen verraten jedoch eine Pendelbewegung der {Tp'W(CO)₂}-Einheit um etwa 90° am Alkin, wobei die Alkin-Kohlenstoffatome und die CO-Liganden ununterscheidbar werden. Die Aktivierungsbarriere $\Delta G_{298}^* = 48.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für diesen Prozess wurde durch Linienformanalyse bestimmt. Die Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten von **K-2** und **3** belegt, dass die Chelatisierung des Rutheniums durch beide Schwefeldonoren und die resultierende Winkelverzerrung am Alkin die $\eta^2\text{-C,C}$ -Bindung zum Wolfram nur wenig beeinträchtigt.

Die Struktur des fünfgliedrigen Chelattrings in **3** erinnert an Dithiolen-Komplexe, in denen das Rückgrat durch Kohlenstoffsubstituenten anstelle einer π -gebundenen Metallkomplex-Einheit stabilisiert wird. Ein typisches Merkmal der Dithiolen-Komplexe ist ihre Stabilität in mehreren Oxidationsstufen.^[6] Voltammetrische Messungen mit **3** zeigen entsprechend einen reversiblen Redoxprozess bei -250 mV gegen Fc/Fc⁺. Durch die stöchiometrische Oxidation von **3** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ zum Komplex **3-PF₆** verschieben sich die Valenzschwingungen der Wolfram-gebundenen CO-Liganden merklich zu höheren Wellenzahlen ($\Delta\nu = 55$ und 59 cm⁻¹). Das EPR-Spektrum von **3-PF₆** in gefrorener CH₂Cl₂/THF-Lösung (Abbildung 2) zeigt dagegen eine starke Hyperfeinkopplung zum Phosphor (43 bis 70 G). Diese Beobachtung weist auf ein vorrangig am Ruthenium lokalisiertes SOMO hin.^[7]

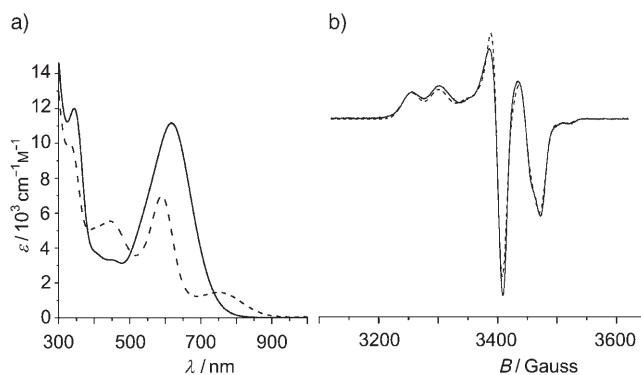
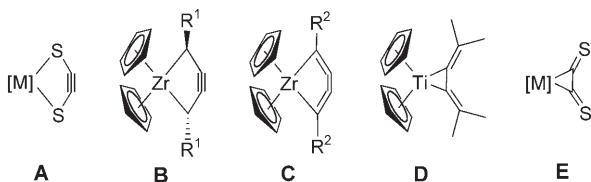


Abbildung 2. a) UV/Vis-Spektren von **3** (—) und **3-PF₆** (----) in CH₂Cl₂; b) X-Band-EPR-Spektrum von **3-PF₆** in gefrorener CH₂Cl₂/THF-Lösung (experimentell: —, berechnet: ----).

Um die Auswirkung der Oxidation auf beide Metallatome zu vergleichen, wurde auch das Rutheniumatom mit einer IR-Sonde ausgestattet. Dafür wurde der Phosphanligand in **3**

gegen 2,6-Dimethylphenylisocyanid in **4** ausgetauscht. Be- merkenswerterweise erhöhte sich durch die Oxidation von **4** zu **4⁺** die Stretschwingsfrequenz nicht nur für die Wolfram-gebundenen CO-Liganden, sondern auch für das Iso- cyanid am Rutheniumatom ($\Delta\tilde{\nu} = 88 \text{ cm}^{-1}$). Folglich beeinflusst die Einelektronenoxidation beide Metallzentren in vergleichbarem Ausmaß, sodass auf ein stark delokalisiertes HOMO für **3** und **4** geschlossen werden kann. Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren von **3** und **3⁺** (Abbildung 2) bestätigt die erwartete hypsochrome Verschiebung der Charge-Transfer-Banden als Folge der Oxidation. Die Änderung im Verhältnis der Extinktionskoeffizienten weist dagegen auf Unterschiede in der elektronischen Struktur hin. Die zusätzliche niedrigerenergetische Bande bei 758 nm im UV/Vis-Spektrum von **3⁺** lässt sich als Intervalenz-Übergang in das SOMO am Ruthenium interpretieren.^[8]

Die Bejahung der Titelfrage wirft ein weiteres interessantes Problem auf: Kann Acetylendithiolat auch ohne Koordination an der Dreifachbindung als Dithiolat-Chelatligand wirken? Alkinkomplexe von Acetylendithiolat stehen über einen Zweielektronentransfer in Beziehung mit Ethendithion-Komplexen (**E**, Schema 2). Der fließende Übergang



Schema 2. Koordinationsweisen von C_2X_2 -Liganden; $X = S, CR_nH_{2-n}, CR$.

zwischen der Thiolat- und der Thionformulierung ist in den hier beschriebenen Komplexen offensichtlich. Die paradox anmutende Idee eines Acetylendithiolat-Chelatliganden ohne Koordination an der Dreifachbindung ist in **A** skizziert. Eine **A/E** entsprechende Bindungsisomerie ist für auf Kohlenstoff basierende Ligandsysteme durch die Isolierung so ungewöhnlicher Verbindungen wie Zirconacyclopent-3-ine **B**,^[9] Zirconacyclocumulene **C**^[10] und das Titana[3]radialen **D**^[11] bereits festgestellt worden.

Wir haben einen einfachen Zugang zu η^2-C,C' -Acetylendithiolat-Komplexen entwickelt und den ersten Heterodimetallkomplex mit Acetylendithiolat als $\eta^2-C,C'-\eta^2-S,S'$ -Brückenligand vollständig charakterisiert. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um eine allgemeine Anwendbarkeit von Alkinkomplexen des Acetylendithiolats als Dithiolat-Chelatliganden zu prüfen.

Experimentelles

K-2: Bei -78°C wurde C_8K (68 mg, 0.5 mmol) zu einer Lösung von **1** (300 mg, 0.42 mmol) in THF (10 mL) gegeben, wobei eine intensiv violette Lösung entstand. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die braune Lösung durch Celite filtriert und mit *n*-Hexan (60 mL) überschichtet. Über ca. 12 Stunden bildete sich ein

brauner Niederschlag von **K-2** (42 %), das isoliert und ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

3: $[(\eta^5-C_5H_5)RuCl(PPh_3)_2]$ (218 mg, 0.3 mmol) wurde zu einer Lösung von **K-2** (200 mg, 0.3 mmol) in THF (30 mL) gegeben. Die bei Raumtemperatur grüne Lösung änderte beim Erhitzen unter Rückfluss ihre Farbe im Verlauf von 12 Stunden nach Blau. Komplex **3** (80 mg, 25 %) wurde durch eine chromatographische Reinigung an SiO_2 mit Toluol als Eluent isoliert. Die Kristallisation gelang durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine THF-Lösung von **3**. C,H,N-Analyse (%) ber. für $C_{42}H_{42}BN_6O_2PRuS_2W$: C 47.88, H 4.02, N 7.98; gef.: C 47.85, H 4.19, N 7.85. **3** wurde alternativ mit $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(PPh_3)(CH_3CN)_2]PF_6$ nach 12-stündiger Reaktion in THF bei Raumtemperatur erhalten.

4 wurde analog zu **3** mit $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(CNC_6H_3Me_2-2,6)-(CH_3CN)_2]PF_6$ nach 12-stündiger Reaktion in THF bei Raumtemperatur erhalten. C,H,N-Analyse (%) ber. für $C_{33}H_{36}BN_7O_2RuS_2W$: C 42.96, H 3.93, N 10.63; gef.: C 43.07, H 4.05, N 10.53.

3-PF₆: Eine Lösung von **3** (42 mg, 0.04 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde mit $[(\eta^5-C_5H_5)_2Fe]PF_6$ (13 mg, 0.04 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und das Produkt zum Entfernen von Ferrocen mit Et_2O gewaschen. **3-PF₆** wurde in Form violetter Nadeln durch Gasphasendiffusion von Et_2O in eine CH_2Cl_2 -Lösung kristallisiert. **4-PF₆** wurde ausgehend von **4** (37 mg, 0.04 mmol) analog erhalten.

Die spektroskopischen Daten zu **K-2**, **3**, **4**, **3-PF₆** und **4-PF₆** finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 17. Juli 2005

Online veröffentlicht am 4. November 2005

Stichwörter: Alkinliganden · Brückenliganden · Koordinationschemie · S-Liganden · Strukturaufklärung

- [1] a) T.-Y. Lee, A. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10300; b) A. F. Hill, J. M. Malget, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 721; c) W. Weigand, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1333; d) H. Sugiyama, Y. Hayashi, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6773; e) I. Ara, E. Delgado, J. Fornies, E. Hernandes, E. Lalinde, N. Mansilla, M. T. Moreno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3199; f) Y. Sunada, Y. Hayashi, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 7072.
- [2] a) J. A. Connor, G. A. Hudson, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 159; b) D. C. Miller, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 235; c) D. C. Miller, R. J. Angelici, *Organometallics* **1990**, *9*, 79; d) C. Benisch, R. Gleiter, T. H. Staeb, B. Nuber, T. Oeser, H. Pritzkow, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 102.
- [3] W. W. Seidel, M. D. Ibarra Arias, M. Schaffrath, K. Bergander, *Dalton Trans.* **2004**, 2053.
- [4] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1.
- [5] Kristallstrukturdaten von **3**·2THF: $C_{50}H_{58}BN_6O_4PRuS_2W$, $M_r = 1197.84$, monoklin, $P2(1)/c$, $a = 10.1737(12)$, $b = 19.978(2)$, $c = 24.820(3)$ Å, $\beta = 99.557(3)$ °, $V = 4974.6(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.599 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 173(2)$ K, $2\Theta_{\text{max.}} = 50$ °, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.78 \text{ mm}^{-1}$; von 39691 gesammelten Reflexen waren 8738 unabhängig, 7329 wurden beobachtet ($R_{\text{int.}} = 0.0622$); endgültige R -Werte: $R_1 = 0.0506$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1004$ (beobachtete Daten). CCDC-278210 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [6] K. Wang, *Prog. Inorg. Chem.* **2004**, *52*, 267.
- [7] M. P. Castellani, N. G. Connelly, R. D. Pike, A. L. Rieger, P. H. Rieger, *Organometallics* **1997**, *16*, 4369; siehe auch die Hintergrundinformationen.
- [8] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.

- [9] a) N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science* **2002**, *295*, 660;
b) N. Suzuki, N. Aihara, H. Takahara, T. Watanabe, M. Iwasaki,
M. Saburi, D. Hashizume, T. Chihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**,
126, 60.
- [10] a) P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann,
A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*,
8313; b) U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3882.
- [11] A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 210.